

pri normalnoj okolnoj temperaturi tako krhka da se lome i pri vrlo slabom udarcu.

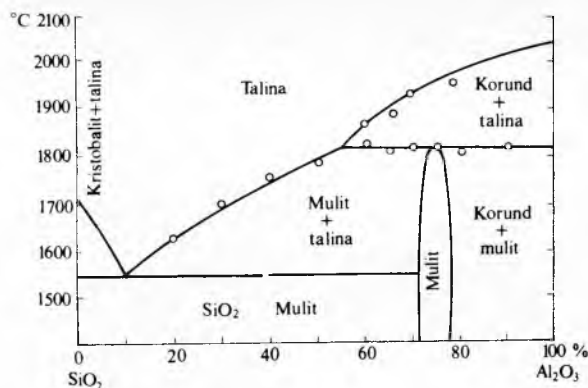
**Metalokeramika** je posebna grana keramike. Ona obuhvaća postupke za izradbu predmeta od metala koji imaju vrlo visoku temperaturu taljenja, što otežava njihovu obradbu. Prešanjem takvih materijala u praškastom stanju i naknadnim sinteriranjem postižu se izvanredna svojstva proizvoda. Ta je grana keramike postala prijeko potrebna za izradbu niza proizvoda na bazi volframa, molibdena i tantala.

Lijevanje takvih metala nije moguće, jer žestoko reaguju s materijalom tignjeva za lijevanje. Lijevanjem, osim toga, ne mogu se dobiti porozni proizvodi, a prilikom lijevanja metal se ne može održati čistim jer se legira s drugim materijalima.

Kao sirovine obično se upotrebljavaju metalni oksidi ili hidroksidi u obliku prašine. Sirovine moraju imati mali koeficijent toplinskog rastezanja, pa se zbog toga karbonati i sirovine koje sadrže vodu moraju prije toga peći. Sirovine se moraju vrlo fino usitniti. Kako su metalne sirovine obično žilave, teško se melju u kugličnim mlinovima, pa se usitnjuju posebnim postupcima. Prešaju se u matricama pod tlakom od 100...1000 MPa. Zbog toga alati moraju biti izrađeni od najkvalitetnijeg čelika. Metalna se prašina pod tako visokim tlakom fino pakuje i tvori čvrste otpreske, što je vrlo povoljno za sinteriranje.

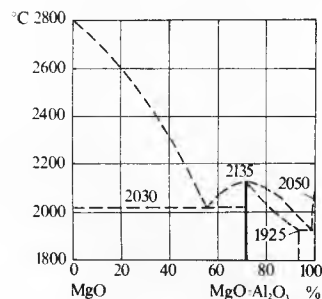
Volfram-karbid ima temperaturu taljenja 2800 °C, ali uz dodatak kobalta on se gusto sinterira na temperaturi 1400 °C. Hlađenjem se stvaraju kristali volfram-karbida. Karbidi metala ne smiju se sinterirati u oksidacijskoj atmosferi. Zbog toga se moraju upotrijebiti specijalne peći, koje se grade kao komorne i tunelske peći.

**Oksidna keramika.** To su proizvodi velike gustoće i izvanredne tvrdoće, postojani na oksidativne i reduktivne uvjete do visokih temperatura. Primarna im je upotreba u aparatima gdje je potrebna kemijska postojanost prema djelovanju različitih agensa. Od takvih se masa proizvode svjećice za motore, različiti alati, pirometerske cijevi, lanci, kugle za mljevenje, kemijske pumpe, vodilice, mlaznice, ploče i sl. Dobivaju se iz taljene (sinterirane) glinice (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ili iz glinice i drugih oksida.



Sl. 29. Dijagram taljenja sustava Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> s faznim sastavima

Proizvodi se prešaju ili lijevaju pod tlakom na običnoj i povišenoj temperaturi. Komplikirani komadi oblikuju se izostatskim prešanjem. Na sl. 29 dijagram je taljenja sustava Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> iz kojeg se vidi kako silicij(IV)-oksid (SiO<sub>2</sub>) i aluminij(III)-



Sl. 30. Dijagram spinela MgO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

-oksid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), već prema sastavu i temperaturi pečenja, tvore mineraloške sastave i mješavine faznih komponenata. Spinel MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> predstavnik je čitave jedne obitelji sastava koji slično kristaliziraju i imaju neka slična svojstva. Spineli se nalaze u općoj formuli Me<sup>II</sup>O·Me<sup>III</sup>O<sub>3</sub>. Na toj se strukturi gradi niz sastava koji manifestiraju određena svojstva karakterizirana visokom čvrstoćom i stabilnošću na povišenim temperaturama. Na sl. 30 prikazan je dijagram taljenja sustava MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Eutektikum se nalazi u sastavu 55% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 2030 °C, a druga točka u sastavu 97% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 1925 °C kao temperatura taljenja. Visoka točka taljenja spinela pri 2135 °C predstavlja sastav koji daje proizvod (materijal) još veće otpornosti na visokim temperaturama.

LIT.: E. Ryschkevitich, Oxydkeramik. Springer Verlag, Berlin 1948. — Liebschar-Willert, Technologie der Keramik. VEB Verlag Der Kunst, Dresden 1955. — W. D. Kingery, Ceramic fabrication processes. Massachusetts Institute of Technology, 1958. — F. Singer, S. S. Singer, Industrial ceramics. Chapman & Hall Ltd, London 1963. — E. Krause, Technologie der Grobkeramik. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1965. — F. Moore, Rheology of ceramic systems. Institute of Ceramics, Textbook Series, London 1965. — T. Haase, Keramik. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1968. — H. Salmang, H. Scholze, Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1968. — W. Hinz, Silikate, sv. 1. i 2. VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1970.

D. Bujak

**KETONI**, organski spojevi koji sadrže karbonilnu grupu

$\text{>C=O}$  izravno vezanu na dva atoma ugljika. Kemijska im

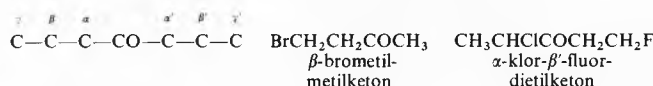
je formula, dakle,  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$  ili skraćeno RCOR', gdje su R i R' bilo koje alkilne ili arilne grupe. Simetrični ketoni imaju jednake grupe R i R', a miješani ketoni različite.

U prirodi se u znatnijim količinama pojavljuju samo neke skupine ketona. Mnogi makrociklički ketoni nalaze se u životinjskim izlučevinama. Steroidni ketoni uglavnom su hormoni kore nadbubrežne žlijezde i seksualni hormoni, dok se mnoštvo terpenkih ketona nalazi u prirodi u eteričnim uljima. Ketoni se upotrebljavaju kao sirovine za laboratorijsko i industrijsko dobivanje mnogih važnih organskih spojeva, te kao otapala i sredstva za ekstrakciju. Upotrebljavaju se također u industriji lakova, plastičnih masa, bojila, mirisa, u farmaceutskoj i tekstilnoj industriji, te u mnogim drugim područjima kemije i tehnologije.

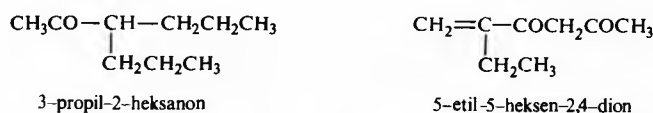
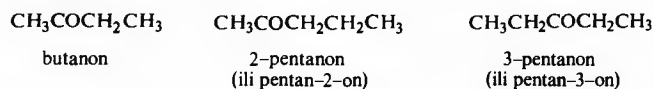
**Nomenklatura ketona.** Obična (trivijalna) imena jednostavnih simetričnih ketona izvode se od imena kiseline koja bi pirolizom dala keton. Tako bi aceton, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, mogao nastati od dvije molekule octene kiseline (etanske kiseline, CH<sub>3</sub>COOH), a *i*-butiron, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, od dvije molekule *i*-maslačne kiseline (2-metilpropane kiseline, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCOOH). Prema drugom načinu, ketoni se imenuju tako da se imenima alkilnih ili arilnih grupa koje su vezane na karbonilnu grupu dodaje riječ keton. Grupe se navode redom prema engleskoj abecedi:



Uobičajen je i stariji način imenovanja, prema kojem se grupe u imenu ketona navode prema složenosti, npr. CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> naziva se metiletiketom. Za označavanje položaja supstituenata u ketonima često se upotrebljavaju grčka slova. Alfabet počinje na ugljikovu atomu u susjedstvu karbonilne grupe. Ako obje grupe (R i R') sadrže supstituente, oba se lanca označuju slovima, a crtica gore uz slovo upotrebljava se za razlikovanje dvaju lanaca:

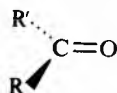


Prema *sistematskoj nomenklaturi* ketona (prema pravilima Internacionalne unije za čistu i primijenjenu kemiju, IUPAC) ugljikov atom karbonylne grupe član je najdužeg lanca ugljikovih atoma. Karbonylna grupa označuje se sufiksom (završetkom) *-on*, koji se dodaje imenu osnovnog ugljikovodika. Položaj karbonylne grupe označuje se brojem ako ime bez broja nije jednoznačno. Broj se stavlja ispred korijena imena ili ispred sufiksa *-on*. Smjer brojenja članova najdužeg lanca odabire se tako da ugljik karbonylne grupe dobije što manji broj:



**Fizička svojstva ketona.** Ketoni male molekularne mase ( $C_3$  i  $C_4$ ) jesu tekućine karakterističnog mirisa, dobro topljivi u vodi, lako hlapljivi i destiliraju se bez raspadanja. Ketoni velike molekularne mase jesu kristalinične tvari visokog vrelišta i dobro su topljivi u uobičajenim organskim otapalima. Vrelište članova homolognog niza ketona povećava se za  $\sim 20^\circ\text{C}$  za svaku grupu  $-\text{CH}_2-$ . Ketoni su polarni spojevi zbog dipolnog momenta karbonylne grupe, pa imaju više vrelišta od nepolarnih spojeva slične molekularne mase kao što su alkani i eteri. Oni se ne mogu međusobno vezati međumolekularnim vodikovim vezama jer ne sadrže vodikove atome vezane na kisik, već samo na ugljik. Zbog toga ketoni imaju niže vrelišta od alkohola i karboksilnih kiselina slične molekularne mase.

Ugljik karbonylne grupe ima trigonalnu hibridizaciju ( $sp^2$ ). Povezan je s kisikovim atomom i s dva  $\alpha$ -ugljikova atoma (u grupama R i R')  $\sigma$ -vezama, koje leže u jednoj ravnini, a kutovi među vezama iznose približno  $2,09$  radijana ( $120^\circ$ ).  $\pi$ -veza karbonylne grupe okomita je na ravninu u kojoj se nalaze  $\sigma$ -veze:



Duljina dvostruke veze  $\text{C}=\text{O}$  u ketonima iznosi  $122$  pm. Ta veza ima energiju oko  $7,3 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$  ( $175 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), što je više od dvostruke energije jednostruke veze  $\text{C}-\text{O}$  u eterima, oko  $3,5 \cdot 10^5 \text{ J mol}^{-1}$  ( $85 \text{ kcal mol}^{-1}$ ). Kisik je znatno elektronegativniji od ugljika, pa je veza  $\text{C}=\text{O}$  polarizirana i ima dipolni moment usmjeren prema kisikovu atomu. Dipolni moment zasićenih ketona iznosi  $8,3 \cdot 9,3 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$  ( $2,5 \cdot 2,8 \text{ D}$ ), dok je za  $\alpha, \beta$ -nezasićene i  $\alpha$ -aromske ketone znatno veći.

**Spektroskopska svojstva ketona.** Karbonylna grupa ketona pokazuje karakterističnu apsorpciju infracrvenog zračenja (IR spektar), pa je ova vrsta spektroskopije izvrsna metoda identifikacije i određivanja strukture ketona. Zasićeni aciklički ketoni pokazuju u IR spektru apsorpcijsku vrpču oko  $1715 \text{ cm}^{-1}$ . Elektronegativne skupine vezane na  $\alpha$ -ugljik pomiču apsorpcijski maksimum prema višim frekvencijama. Tako npr. aceton apsorpira zračenje na  $1715 \text{ cm}^{-1}$ , monokloraceton,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Cl}$ , na  $1735 \text{ cm}^{-1}$ , a heksafluoraceton,  $\text{CF}_3\text{COCF}_3$ , na  $1800 \text{ cm}^{-1}$ . Sterički efekti koji uzrokuju promjenu kuta  $\text{C}-\text{CO}-\text{C}$  također utječu na položaj apsorpcijske vrpce. Cikloheksanon apsorpira na  $1715 \text{ cm}^{-1}$ , ciklopentanon na  $1745 \text{ cm}^{-1}$ , ciklobutanon na  $1784 \text{ cm}^{-1}$ , a heksametilaceton,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , na  $1686 \text{ cm}^{-1}$ . Za  $\alpha, \beta$ -nezasićene i  $\alpha$ -aromske ketone položaj apsorpcijske vrpce karbonylne grupe smanjuje se za  $25 \cdot 40 \text{ cm}^{-1}$  s obzirom na odgovarajuće zasićene ketone. Navedeni nezasićeni ketoni sadrže konjugirane nezasićene veze, pa apsorbiraju svjetlost u ultraljubičastom području (UV spektar) iznad  $200 \text{ nm}$ , za razliku od zasićenih ketona, koji u tom području ne pokazuju bitniju apsorpciju. Položaj apsorpcijskog maksimuma u UV spektru  $\alpha, \beta$ -nezasićenih ketona daje informacije o broju i položaju supstituenata u

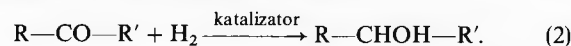
konjugiranom sustavu. Osim toga, karbonylna grupa razotkriva protone vezane na  $\alpha$ -ugljikove atome, pa oni u spektru protonske magnetske rezonancije pokazuju signal s karakterističnim kemijskim pomakom  $\delta = 2,0 \cdot 2,4 \text{ ppm}$  (uz tetrametilsilan kao standard).

**Kemijska svojstva ketona.** Karbonylna grupa na dvojni način određuje kemijska svojstva ketona. Ta je grupa pogodno mjesto za adiciju nukleofila i za redukciju. Ona također smanjuje kiselost vodikovih atoma koji su vezani na atome ugljika u susjedstvu karbonylne grupe, što omogućuje reakcije  $\alpha$ -supstitucije.

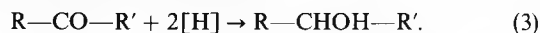
Ketoni se mogu oksidirati samo pod posebnim reakcijskim uvjetima. U *Baeyer-Villigerovoj oksidaciji* ketoni se s peroksikiselinama prevode u estere:



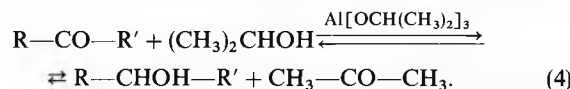
Ketoni se mogu reducirati u sekundarne alkohole *katalitičkim hidrogeniranjem* u prisutnosti metalnih katalizatora. Obično se upotrebljavaju nikal, platina ili paladij, dok se u nekim reakcijama upotrebljavaju rodij ili rutenij:



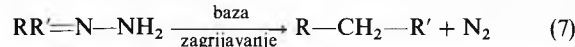
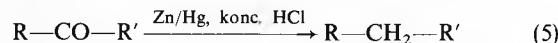
Upotreba te metode ima niz ograničenja, jer se i mnoge druge skupine mogu katalitički hidrogenirati: alkena veza  $\text{C}=\text{C}$ , alkenska veza  $\text{C}\equiv\text{C}$ , nitro-grupa  $-\text{NO}_2$ , nitrilna grupa  $-\text{CN}$  itd. Reakcijom ketona s kompleksnim metalnim hidridima također nastaju sekundarni alkoholi:



U tim su reakcijama najvažniji litij-aluminij-hidrid,  $\text{LiAlH}_4$  i natrij-bor-hidrid,  $\text{NaBH}_4$ . Redukcijom ketona s  $\text{LiAlH}_4$  nastaje kompleks  $(\text{RR}'\text{CHO}-)_4\text{AlLi}$ , koji se dodatkom vode hidrolizira i daje sekundarni alkohol i smjesu litijevih i aluminijevih soli. Taj reagens reducira također mnoge druge funkcionalne grupe koje sadrže kisik i dušik, što ograničava njegovu primjenu. Natrij-bor-hidrid je od njega manje reaktivan i zbog toga je selektivniji u redukciji dvostruke veze. Taj je reagens znatno stabilniji u vodenim i alkoholnim otopinama, osobito u lužnatoj sredini, ali je mnogo skuplji od litij-aluminij-hidrida. Ketoni se mogu reducirati u sekundarne alkohole i *Meerwein-Ponndorf-Verleyevom reakcijom*, u kojoj nastaje ravnoteža između ketona i primarnog ili sekundarnog alkohola u prisutnosti aluminij-alkoksida kao katalizatora. U toj se reakciji obično upotrebljavaju izopropanol i aluminij-izopropoksid. Nastali aceton uklanja se destilacijom, pa se redukcija ketona može voditi do potpunosti, tj. sav se keton može reducirati:

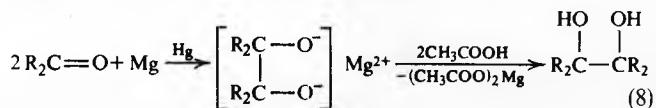


Karbonylna grupa može se reducirati do metilenske grupe,  $-\text{CH}_2-$ , reakcijom s amalgamiranim cinkom i koncentriranom solnom kiselinom u *Clemmensenovoj redukciji*, ili djelovanjem hidrazina,  $\text{H}_2\text{NNH}_2$ , i jake baze (npr. kalij-hidroksida ili alkalnog alkoksida) u *Wolff-Kishnerovoj redukciji*:

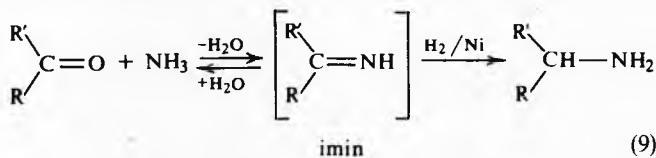


Clemmensenova redukcija primjenjuje se za spojeve osjetljive prema bazama, a Wolff-Kishnerova redukcija za spojeve osjetljive prema kiselinama.

Ketoni također podliježu *bimolekularnoj redukciji* i daju pinakole, simetrične glikole,  $\text{RR}'\text{C}(\text{OH})-\text{C}(\text{OH})\text{RR}'$ . Ta se redukcija obično provodi s magnezijem uz magnezij(II)-jodid,  $\text{MgI}_2$ , ili s amalgamiranim magnezijem:



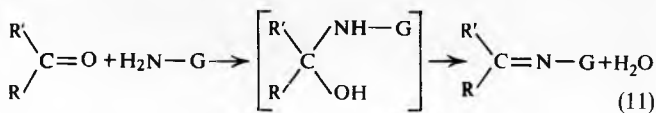
Ketoni se mogu *reduktivno aminirati* reakcijom s amonijakom i vodikom u prisutnosti metalnog katalizatora. U prvom stupnju te reakcije nastaje imin, koji se zatim katalitičkim hidrogeniranjem reducira u primarni amin:



Imini, koji nastaju reakcijom ketona s amonijakom, lako se hidroliziraju i daju ponovno slobodne ketone. Analognom reakcijom ketona s primarnim aminima, R''NH<sub>2</sub>, nastaju supstituirani amini:

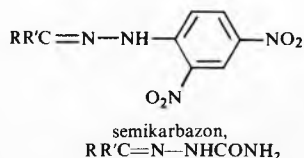


koji su veoma važni u biokemijskim procesima. I ostali *derivati amonijaka*, H<sub>2</sub>N—G, adiraju se na karbonilnu grupu ketona:



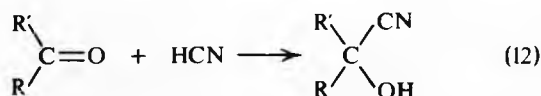
Reagens, H<sub>2</sub>N—G  
hidrosilamin, H<sub>2</sub>N—OH  
hidrazin, H<sub>2</sub>N—NH<sub>2</sub>  
fenilhidrazin, H<sub>2</sub>N—NH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
2,4-dinitrofenilhidrazin,

Produkt, RR'C=N—G  
oksim, RR'C=N—OH  
hidrazon, RR'C=N—NH<sub>2</sub>  
fenilhidrazon, RR'C=N—NH—C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
2,4-dinitrofenilhidrazon,



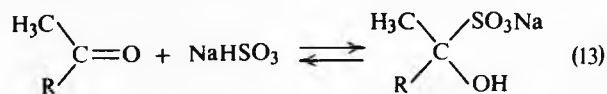
Nastali produkti kristalinični su spojevi, slabo topljivi u vodi. Mogu se lako čistiti i imaju definirano talište, pa su vrlo korisni derivati za identifikaciju ketona. Ti su produkti bazični i reagiraju sa solnom kiselinom dajući hidrokloride koji su stabilniji od slobodnih produkata.

Adicijom *cijanovodika* na karbonilnu grupu ketona nastaju cijanhidriini (*α*-hidroksinitrili):

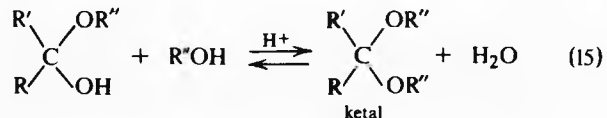
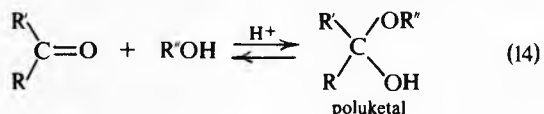


Ta se reakcija obično provodi dodavanjem mineralne kiseline u smjesu ketona i vodene otopine natrij-cijanida, NaCN. Hidrolizom cijanhidrina nastaju *α*-hidroksikarbonske kiseline, pa je ta reakcija veoma korisna u sintezi niza važnih karbonskih kiselina (mliječne kiseline, bademove kiseline i drugih, v. *Karbonske kiseline*, TE6, str. 661).

*Natrij-bisulfit*, NaHSO<sub>3</sub>, veže se na karbonilnu grupu metilketona i daje kristalinične adicijske spojeve koji se mogu filtriranjem izdvojiti iz reakcijske smjese. Ta se reakcija primjenjuje za odvajanje aldehida i metilketona od dialkylketona s većim grupama od metilne i od spojeva koji ne sadrže karbonilnu grupu:

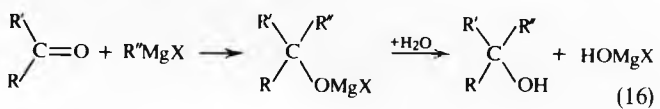


Adicijom jednog, odnosno dvaju molova *alkohola* na karbonilnu grupu ketona nastaju poluketali, odnosno ketali:



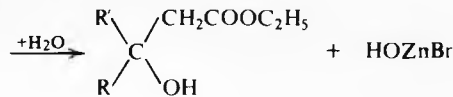
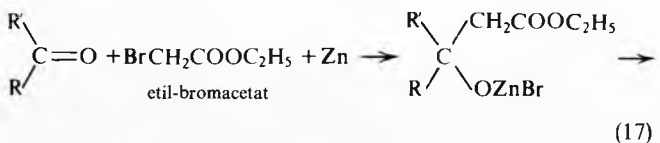
Te se reakcije obično provode u prisutnosti bezvodnih kiselina, koje olakšavaju eliminaciju vode. Ravnoteža tih reakcija obično je pomaknuta toliko ulijevo da ne nastaju znatne količine ketala. Zbog toga se ketali obično sintetiziraju reakcijama ketona s alkilortoformijatima, CH(OR)<sub>3</sub>, ili alkilsulfitima, (RO)<sub>2</sub>SO. Ketali su općenito stabilni u baznim uvjetima, dok se u kiseloj otopini hidroliziraju i ponovo nastaje keton. U organskih sintezama koje se provode u bazičnim uvjetima karbonilna grupa ketona često se zaštićuje prevođenjem u ketal.

Reakcijom ketona s *Grignardovim spojevima*, R''MgX, nastaju tercijarni alkoholi. Grignardovi spojevi pripravlja se reakcijom metalnog magnezija s organskim halidom, R''X. Adicijom Grignardova spoja na karbonilnu grupu ketona nastaje Grignardov kompleks, koji se zatim razori vodom. Pri tome nastaje tercijarni alkohol i želatinozni talog HOMgX, koji se reakcijom s razrijeđenom mineralnom kiselinom prevodi u magnezijevu sol, topljivu u vodi:



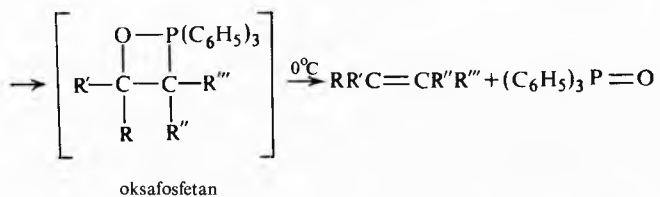
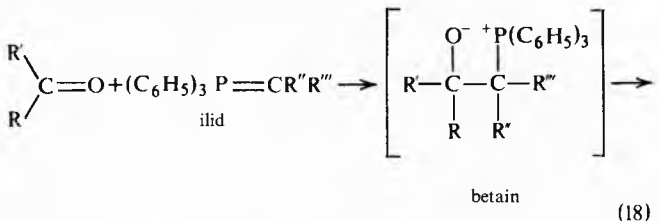
X=Cl, Br ili I

Ketoni reagiraju s *α*-haloesterima i metalnim cinkom u neutralnim otapalima (eter, toluen i sl.) dajući *β*-hidroksiestere (reakcija Reformatskoga):



Ta je reakcija srodna Grignardovoj reakciji, ali ima nekih prednosti, jer su organocinkovi spojevi manje reaktivni od organomagnezijevih spojeva. Budući da se *β*-hidroksikiseline lako dehidratiziraju, to reakcijom Reformatskoga može nastati i *α,β*-nezasićeni ester.

Ketoni reagiraju s ilidima na temperaturi -80°C i daju, prvo, dipolarni međuprodukt betain, a zatim neutralni spoj oksafosfetan. Taj se produkt zagrijavanjem do 0°C raspada i daje alken i trifenilfosfinoksid:



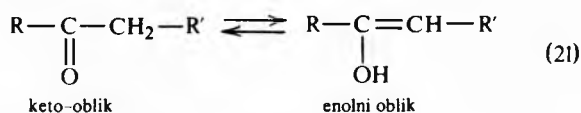
Ta se metoda sinteze alkena iz karbonilnih spojeva zamjenom karbonilnog kisika grupom =CR''R''' naziva *Wittigovom reakcijom*.

Reakcijom ketona s fosfor(V)-kloridom na temperaturi 0°C nastaju *gem*-dikloridi, RR'CCl<sub>2</sub>, kloralkeni, R—CCl=CH<sub>2</sub>, ili smjesa tih produkata:

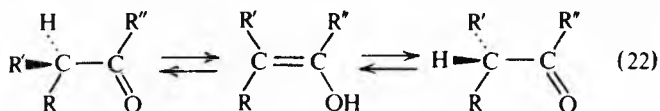


Te su reakcije uspješnije kad se provode s aromatskim nego s alifatskim ketonima.

Ketoni postoje u otopini u ravnotežnoj smjesi dvaju izomernih oblika, *keto*-oblika i *enolnog* oblika (enol je nezasićeni alkohol). Takvi izomeri koji mogu spontano jedan u drugi prelaziti nazivaju se tautomerima, a pojava je poznata kao tautomerija:

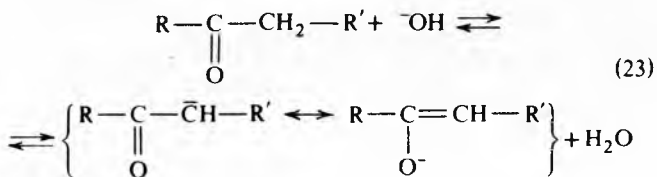


Proces enolizacije (prijelaz keto-oblika u enolni oblik) ketona kataliziraju i kiseline i baze. Optički aktivni ketoni s asimetričnim ugljikom u  $\alpha$ -položaju mogu se prevesti u inaktivnu smjesu (racemizirati) enolizacijom, jer se oba optički aktivna enantiomera keto-oblika mogu dovesti u ravnotežu s enolnim oblikom, koji je optički inaktivan:

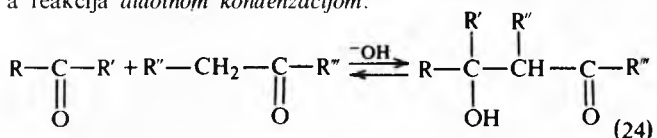


Brzina racemizacije proporcionalna je koncentraciji ketona i koncentraciji kiseline, odnosno baze.

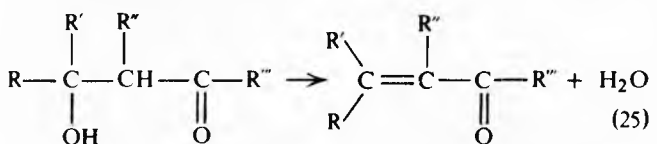
Napadom baze na vodik u  $\alpha$ -položaju ketona nastaje *enolat-ion*. Taj ion postoji u dva rezonancijska oblika koji sadrže negativni naboj na  $\alpha$ -ugljiku, odnosno na kisiku:



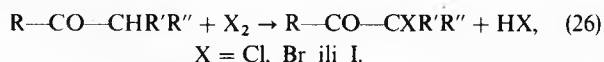
Dvije molekule aldehida ili ketona koje imaju barem jedan vodik u  $\alpha$ -položaju mogu u lužnatim uvjetima međusobno reagirati, pri čemu se  $\alpha$ -ugljikov atom jedne molekule veže na karbonilni ugljik druge molekule. U toj reakciji zbiva se, zapravo, nukleofilna adicija enolat-iona jedne molekule na karbonilnu grupu druge molekule i nastaju  $\beta$ -hidroksialdehidi, odnosno  $\beta$ -hidroksiketoni. Ti se produkti nazivaju i aldolima, a reakcija *aldolnom kondenzacijom*:



Nastali produkti mogu se lako dehidratizirati zagrijavanjem s tragovima kiseline ili joda, pri čemu nastaju  $\alpha,\beta$ -nezasićeni karbonilni spojevi:



Ketoni se mogu *halogenirati* u  $\alpha$ -položaju i dati  $\alpha$ -halo-ketone:



Te su reakcije katalizirane kiselinama ili bazama. Reakcije katalizirane bazama teku preko enolat-iona, koji reakcijom s halogenom daje  $\alpha$ -halo-keton. Kiseline kataliziraju halogeniranje ketona protoniranjem kisikova atoma karbonilne grupe i stvaranjem enolnog oblika, koji također može reagirati s halogenom.

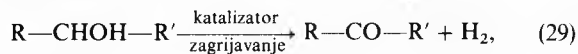
Hipohalogenit-ion, <sup>-</sup>OX, u lužnatoj otopini također djeluje kao sredstvo za halogeniranje ketona. Ako  $\alpha$ -ugljikov atom ketona nosi dva ili tri vodika, tada se drugi, odnosno treći vodikov atom može zamijeniti halogenom lakše od prvog. Zato se supstitucija nastavlja na istom  $\alpha$ -ugljikovu atomu sve dok se svi vodikovi atomi ne zamijene halogenom. Metilketoni pod tim uvjetima daju trihalogenirani produkt RCOCX<sub>3</sub>, koji nije stabilan u alkalnoj otopini i razgrađuje se dajući trihalogenmetan, CHX<sub>3</sub>, i sol karboksilne kiseline:



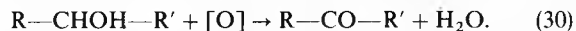
Trihalogenmetani se općenito nazivaju haloformima, pa ta oksidacija ketona ima naziv *haloformna reakcija*. Ta se reakcija upotrebljava i za identifikaciju metilketona. Identifikacija se obično provodi jodoformnom reakcijom, pri čemu se u toku reakcije iz joda i natrij-hidroksida priprema natrij-hipojodit, koji s metilketonima daje žuti talog jodoforma, CHI<sub>3</sub>. Haloformna reakcija primjenjuje se također u sintezi karboksilnih kiselina, pri čemu se upotrebljavaju natrij-hipobromit, NaOBr, ili jeftiniji natrij-hipoklorit, NaOCl.

## DOBIVANJE KETONA

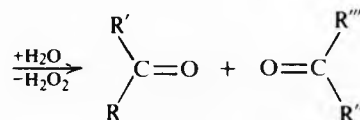
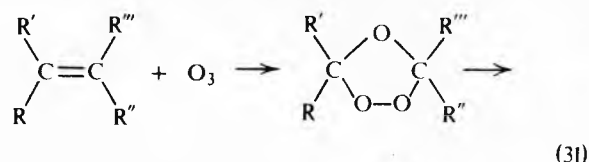
**Laboratorijski postupci.** Ketoni se mogu dobiti iz sekundarnih alkohola dehidrogenacijom ili oksidacijom. Dehidrogenacija se provodi zagrijavanjem para alkohola uz legure bakra kao katalizator:



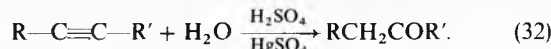
dok se oksidacija sekundarnih alkohola provodi različitim sredstvima za oksidaciju. Za taj se postupak najčešće upotrebljava vodena otopina kalij-dikromata, otopina krom(VI)-oksida u sumpornoj kiselini, bezvodnoj octenoj kiselini ili u piridinu, te vruća vodena otopina kalij-permanganata. Oksidacija sekundarnih alkohola može se također provesti kisikom iz zraka u prisutnosti metalnih katalizatora i uz zagrijavanje:



Ketoni se mogu dobiti oksidativnim cijepanjem višestrukih veza između ugljikovih atoma. Osobito je važna ozonoliza alkena. Adicijom ozona na alkenSKU vezu nastaje ozonid, koji hidrolizom daje aldehide ili ketone, ili obje vrste spojeva. Razgradnja ozonida obično se provodi pod redukcijским uvjetima, uz cinkov prah i octenu kiselinu:

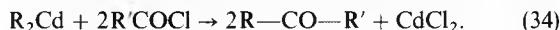


Hidratacija alkina prikladna je metoda za dobivanje aldehida, a rjeđe se primjenjuje u pripravi ketona. Ta se reakcija provodi sa sumpornom kiselinom uz živine soli kao katalizator:



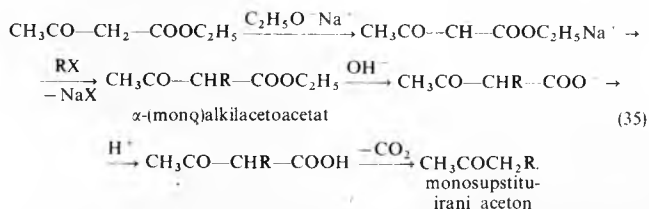
Ketoni se također dobivaju reakcijom derivata karboksilnih kiselina s organometalnim spojevima. Najčešće se provodi reakcija kiselinskih klorida s organokadmijevim spojevima, R<sub>2</sub>Cd,

koji se dobivaju iz Grignardovih spojeva,  $\text{RMgX}$ , i bezvodnog kadmij(II)-klorida:



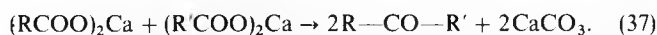
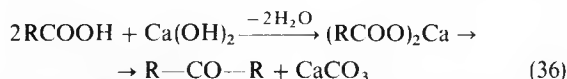
U tim su reakcijama dovoljno stabilni i mogu se upotrijebiti samo oni organokadmijevi spojevi koji sadrže arilne ili primarne alkilne grupe. Usprkos tom ograničenju ta je metoda jedna od najboljih laboratorijskih metoda za dobivanje ketona. Organokadmijevi spojevi manje su reaktivni od Grignardovih spojeva i ne reagiraju s ketonima, pa se prikazana reakcija s kiselinim kloridom ne može nastaviti do stupnja tercijarnog alkohola. Za razliku od Grignardovih spojeva, organokadmijevi spojevi ne reagiraju s mnogim funkcionalnim grupama, npr.  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOR}$  i sl., što također povećava primjenljivost te metode.

Alkiliranjem etil-acetoacetata,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ , dobivaju se alkilni derivati acetona, u kojima su jedan ili dva vodikova atoma zamijenjeni alkilnim grupama. Acetoacetat se s natrij-etoksidom prevodi u natrijevu sol acetoacetata, koja alkiliranjem s alkilhalidom,  $\text{RX}$ , u bezvodnom alkoholu daje (mono)alkilacetoacetat. Zagrijavanjem monoalkilacetoacetata u razrijeđenoj vodenoj otopini lužine zbiva se hidroliza estera. Nakon zakiseljavanja iz hidrolizata se dobiva  $\beta$ -ketokiselina,  $\text{CH}_3\text{COCHR}\text{COOH}$ , koja se spontano dekarboksilira i daje keton tipa  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{R}$ :



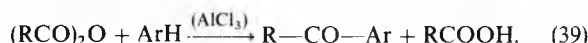
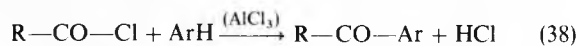
Monoalkilacetoacetat se može i ponovno alkilirati i opisanim postupkom dobiti  $\alpha,\alpha$ -disupstituirani aceton,  $\text{CH}_3\text{COCHRR}'$ .

Termičkom dekarboksilacijom barijevih ili kalcijevih soli monokarboksilnih kiselina (ali ne mravlje kiseline) dobivaju se simetrični ketoni, dok se zagrijavanjem smjese kalcijevih soli različitih kiselina dobivaju uz simetrične i miješani ketoni. Soli dikarboksilnih kiselina daju tim postupkom cikličke ketone:



Iskorištenje tih reakcija je slabo, pa one nisu mnogo važne.

Najbolja metoda dobivanja aromatskih ketona je Friedel-Craftsovo aciliranje aromatske jezgre s kiselinim kloridima ili anhidridima. U toj je reakciji potrebna neka Lewisova kiselina, npr.  $\text{AlCl}_3$ :



Ketoni se također mogu dobiti Oppenauerovom oksidacijom sekundarnih alkohola, pinakolnom pregradnjom 1,2-diola, oksidacijom alkena natrij-perjodatom uz osmij(VIII)-oksid, zatim hidroboriranjem alkena i karboniliranjem nastalog alkilborana, te drugim manje važnim postupcima.

**Industrijske metode dobivanja ketona.** Oksidacija ugljikovodika obično je jeftina i pristupačna metoda dobivanja ketona. U nekim slučajevima keton se dobiva direktno iz ugljikovodika uz visoko iskorištenje. U drugim postupcima prvo se dobiva sekundarni alkohol ili smjesa alkohola i ketona kao međuprodukt, a zatim se alkohol prevodi u keton. Reakcije se obično provode na temperaturi  $120\text{--}250^\circ\text{C}$  pod tlakom od  $0,2\text{--}0,7\text{ MPa}$ . Najčešće se ugljikovodik stavlja u reaktor, otopina mangan-acetata (koji se upotrebljava kao katalizator) uvodi se na vrhu reaktora, a zrak se propuhuje kroz otopinu s dna

reaktora. Zatim se tekućina s dna reaktora prebacuje u drugi reaktor, gdje se ponovno propuhuje zrak, pri čemu ukupno kontaktno vrijeme iznosi 15 sati. Produkt se obrađuje vodenom otopinom natrij-hidroksida, pri čemu se ekstrahiraju kiseline i istaloži katalizator. Destilacijom organskog sloja dobiva se keton, a kao sporedni produkt nastaje sekundarni alkohol, koji se zatim može katalitički dehidrogenirati.

Ketoni se, osim toga, dobivaju dehidrogenacijom (reakcija 29) ili oksidacijom (reakcija 30) sekundarnih alkohola kao polaznog materijala. U oba se postupka pare alkohola prevode preko katalizatora. Produkt se hladi i ispire vodom, a zatim se dobivena smjesa ketona, sekundarnog alkohola i vode razdvoji destilacijom. U reakciji se upotrebljavaju različiti katalizatori u širokom temperaturnom području. Pri dehidrogeniranju kao katalizatori primjenjuju se cink-oksid, bakar(II)-oksid s primjesama krom(VI)-oksida, bakar, različite legure bakra i različite bakrene soli, a reakcija se obično zbiva na temperaturi  $250\text{--}400^\circ\text{C}$ . Oksidacija se provodi kisikom iz zraka na temperaturi oko  $500^\circ\text{C}$  uz bakar, cink ili srebro kao katalizator. Pri oksidaciji kritična je temperaturna kontrola, te omjer kisika i alkohola.

Mnogi ketoni dobivaju se u industrijskoj praksi i aldolnom kondenzacijom. Obično se provodi kondenzacija ketona s formaldehidom, acetaldehidom, acetonom, ili se keton dimerizira samokondenzacijom. Ostale važnije metode proizvodnje ketona navedene su u prikazu pojedinih ketona.

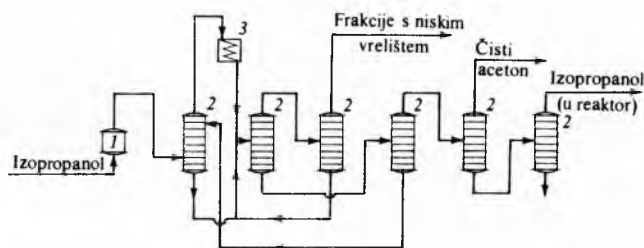
## TEHNIČKI VAŽNIJI KETONI

**Aceton** (dimetilketon, propanon),  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , prvi je član homolognog niza alifatskih ketona i tehnički najvažniji keton. Njegova fizička svojstva, a i svojstva ostalih ketona važnih u tehničkoj praksi, navedena su u tabl. 1. U gotovo svim metodama proizvodnje acetona danas se kao sirovina upotrebljava petrokemijski dobiveni propen, ili izopropanol koji se proizvodi kiselokataliziranom hidratacijom propena. Najvažniji postupak industrijskog dobivanja acetona jest katalitičko dehidrogeniranje izopropanola u plinovitoj fazi (sl. 1):

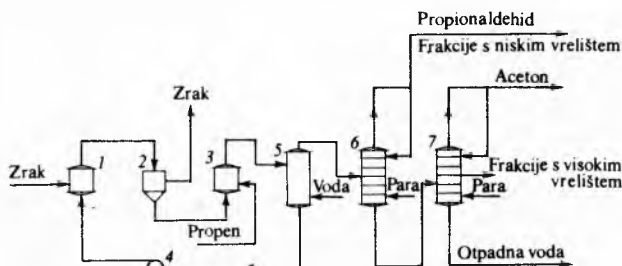


Taj je proces izrazito endoterman. Aceton se dobiva s maksimalnim iskorištenjem na temperaturi oko  $350^\circ\text{C}$ , a reakcija se provodi pod tlakom oko  $8\text{ MPa}$ . Uobičajeni katalizatori u tom procesu jesu bakar, cink, olovo, bronca i metalni oksidi.

Aceton se također proizvodi direktnom oksidacijom propena kisikom iz zraka (sl. 2). Tim se procesom dobiva aceton s

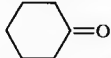
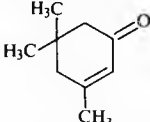


Sl. 1. Proizvodnja acetona dehidrogeniranjem izopropanola u plinovitoj fazi. 1 reaktor, 2 destilacijske kolone, 3 hladilo za duboko hlađenje



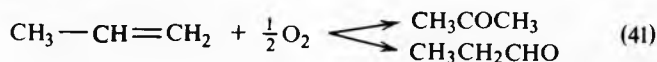
Sl. 2. Proizvodnja acetona direktnom oksidacijom propena. 1 reaktor za oksidaciju katalizatora, 2 odjeljivač suvišnog zraka, 3 reaktor za oksidaciju propena, 4 crpka za recirkulaciju katalizatora, 5 kolona za odvajanje katalizatora, 6 kolona za destilaciju frakcija s niskim vrelištem, 7 kolona za destilaciju acetona

Tablica 1  
 FIZIČKA SVOJSTVA NEKIH TEHNIČKI VAŽNIH KETONA

Naziv	Formula	Talište °C	Vrelište °C	Gustoća $d_4^{20}$	Indeks loma $n_D^{20}$
Aceton	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	-94,8	56,2	0,7908	1,359
Metiletilketon	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	-86,9	79,6	0,8047	1,3788
Metilizopropilketon	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	-92	94,5	0,8033	1,3890
Metilzobutilketon	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-84,7	115,9	0,8004	1,3959
Metil-s-butilketon	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$		116	0,8130	1,4012
Pinakolon	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	-49,8	106	0,8012 <sup>1)</sup>	1,3956
Metilizoamilketon	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$		144	0,8133	1,4078
Dietilketon	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$	-39,8	101,7	0,8138	1,3927
Etilamilketon	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$		159,2	0,820	1,4209
Diizobutilketon	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-41,5	168,1	0,8060	1,4114
Metilvinilketon	$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$		81,4	0,8636	1,4081
Metilzopropanilketon	$\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	-54	98	0,855	1,4236
Meztiloksid	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$	-53	129,5	0,8548	1,4458
Hidroksiacetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$	-17	145	1,0824 <sup>2)</sup>	1,4295
Diacetonalkohol	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$	-47	167,9	0,9382	1,4241
Diacetil	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$	-2,5	88	0,9831	1,3951
Acetilacetone	$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$	-23,3	139	0,9728	1,4522
Cikloheksanon		-45	155,5	0,9455	1,4552
Izoforon		-8	215	0,922	1,4759
Acetofenon	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	19,5	202,4	1,0280	1,5372
Benzofenon ( $\alpha$ )	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	48,1	305,4	1,146	1,6077
Benzofenon ( $\beta$ )	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	26		1,1076	1,6059

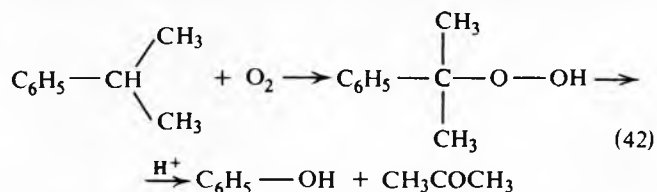
<sup>1)</sup>  $d_4^{25}$ , <sup>2)</sup>  $d_4^{20}$ 

iskorištenjem ~92%, a kao sporedni produkt (~3%) nastaje propionaldehid:



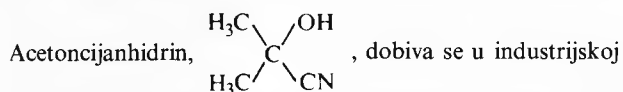
Reakcija se obično provodi na temperaturi 110...120 °C i pod tlakom 1,0...1,4 MPa, uz bakar(II)-klorid i paladij(II)-klorid kao katalizatore.

Aceton se dobiva i kao koprodukt u proizvodnji fenola kiselokataliziranom oksidacijom kumena iz zraka:



Također se proizvodi oksidacijom izopropanola u plinovitoj fazi, te oksidacijom nižih alkana.

Aceton se upotrebljava kao sirovina za proizvodnju diacetonalkohola, meztiloksida, metilizobutilketona, acetoncijanhidrina, izoforona i u mnogim drugim tehnički važnim sintezama. Upotrebljava se u industriji plastičnih masa i služi kao otapalo za mnoge prirodne i sintetske smole (npr. za nitrocelulozu, acetilcelulozu, celuloz, klorkaučuk, polivinilacetat, poliakrilacetat), a također i kao mnogostrano i jeftino otapalo i sredstvo za ekstrakciju u različitim područjima organske kemije i tehnologije.

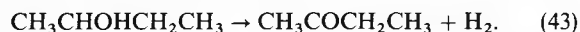


praksi uglavnom baznokataliziranom adicijom cijanovodične kiseline na aceton. Ta se reakcija obično provodi u tekućoj fazi na temperaturi oko 40 °C, uz alkalni hidroksid ili karbonat. Gotovo sav proizvedeni acetoncijanhidrin prerađuje se u ester i druge derivate metakrilne kiseline. Neki derivati acetoncijanhidrina imaju fungicidno, herbicidno i insekticidno djelovanje.

**Diacetonalkohol**,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3$  (4-hidroksi-4-metil-2-pentanon), proizvodi se baznokataliziranom dimerizacijom acetona. Taj se proces obično provodi na temperaturi 10...20 °C, uz alkalne i zemnoalkalne hidrokside kao katalizatore. Diacetonalkohol se u prvom redu upotrebljava kao sirovina za proizvodnju meztiloksida, metilizobutilketona i 2-metil-2,4-pentandiola, te kao otapalo u industriji lakova.

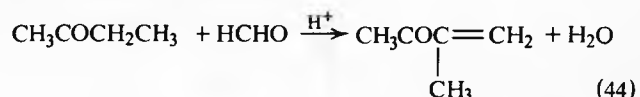
**Hidroksiacetone**,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{OH}$ , dobiva se katalitičkim dehidrogeniranjem 1,2-propandiola u plinovitoj fazi. Upotrebljava se kao sirovina u sintezi heterocikličkih spojeva.

**Metiletilketon** (butanon),  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ , nakon acetona tehnički je najvažniji keton. Više od 80% svjetske proizvodnje tog ketona zasniva se na postupku dehidrogenacije ili oksidacije *s*-butanola (koji se može lako proizvesti iz petrokemijski pristupačnog *n*-butena):

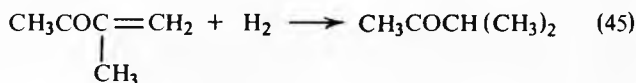


Butanol se obično katalitički dehidrogenira u plinovitoj fazi. Taj je proces endoterman, a metiletilketon dobiva se s maksimalnim iskorištenjem na temperaturi oko 350 °C. Uobičajeni katalizatori u toj reakciji jesu bakar, cink ili bronca. Jednostepeni postupak proizvodnje metiletilketona iz *n*-butena hidratacijom uz oksidaciju nema veće tehničko značenje. Manja količina metiletilketona dobiva se kao sporedni produkt prilikom oksidacije *n*-butana u octenu kiselinu. Taj se postupak obično provodi u tekućoj fazi i bez katalizatora. Metiletilketon upotrebljava se kao otapalo za plastične mase, te prirodne i sintetske smole (npr. kolofonij, kolodij, nitroceluloza, akrilatne smole, polistiren, klorkaučuk, polivinilacetat i sl.). Upotrebljava se također i kao sredstvo za ekstrakciju masti, ulja i smola, za uklanjanje alkana iz mineralnih ulja, te u proizvodnji umjetne kože i sintetskih bojila.

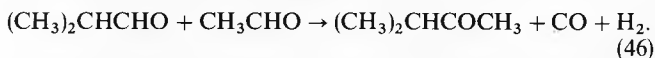
**Metilizopropilketon**,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$  (3-metilbutanon). Najvažnija metoda za dobivanje tog ketona jest kiselokatalizirana kondenzacija metiletilketona i formaldehida u tekućoj fazi. Tim se postupkom dobiva metilizopropenilketon, koji se zatim selektivno hidrogenira:







Metilizopropilketon može se također dobiti kondenzacijom izobutiraldehida i acetaldehida u tekućoj fazi:

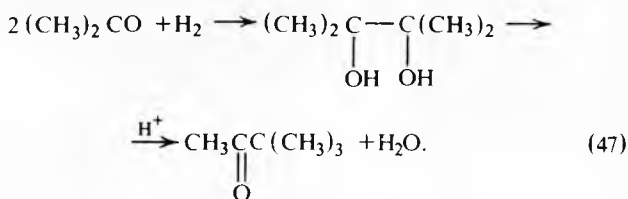


Upotrebljava se u farmaceutskoj industriji, u proizvodnji herbicida, indigoidnih bojila za tkanine i kemikalija u fotografskoj industriji, te za selektivnu ekstrakciju lantanidnih spojeva.

**Metilzobutilketon**,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (4-metil-2-pentanon), proizvodi se industrijski iz acetona ili izopropanola različitim postupcima. Najveća količina tog ketona dobiva se danas iz acetona trostepenim postupkom, preko diacetonalkohola i mezitiloksida kao međuprodukata. U prvom stupnju tog postupka blagim lužnatim dimeriziranjem acetona nastaje diacetonalkohol, koji se u drugom stupnju dehidratizira u mezitiloksid. Taj se drugi stupanj provodi u tekućoj fazi na temperaturi 95–130 °C i uz kiseli katalizator. Selektivnim katalitičkim hidrogeniranjem mezitiloksida u tekućoj ili plinovitoj fazi dobiva se metilzobutilketon. Taj se keton proizvodi iz acetona i dvostepenim postupkom, pri čemu se aceton kondenzira u jednom stupnju u mezitiloksid u tekućoj ili plinovitoj fazi uz kiseli ili lužnati katalizator. Metilzobutilketon također se dobiva direktno iz acetona i vodika jednostepenim postupkom, u kojem se upotrebljava smjesa različitih katalizatora. Osim toga, taj keton nastaje kao sporedni produkt pri dehidrogeniranju izopropanola u proizvodnji acetona. Upotrebljava se kao otapalo za nitrocelulozne i akrilatne lakove, kao selektivno otapalo za uklanjanje alkana iz frakcija mineralnog ulja u proizvodnji ulja za podmazivanje, te u proizvodnji ljepljiva i farmaceutskih preparata.

**Metil-s-butilketon**,  $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$  (3-metil-2-pentanon), dobiva se iz metiletilketona i acetaldehida baznokataliziranom aldolnom kondenzacijom, nakon koje slijedi kiselokatalizirana dehidratacija i selektivno hidrogeniranje uz paladij. Upotrebljava se u proizvodnji herbicida i juvenilnih hormona, te kao sirovina u sintezi složenih aromatskih alkohola.

**Pinakolon**,  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)_3$  (metil-*t*-butilketon, 3,3-dimetil-2-butanon), može se pripremiti reduktivnim dimeriziranjem acetona uz kiseli katalizator. U toj se reakciji otcjepljuje voda i premješta se metilna grupa. Takav premještaj poznat je pod nazivom pinakolna pregradnja



Pinakolon se u industrijskoj praksi obično dobiva direktno iz acetona jednostepeno, redukcijom amalgamiranim cinkom i koncentriranom solnom kiselinom. Također se proizvodi Prinsovom reakcijom izoprena i formaldehida uz mineralne kiseline. Upotrebljava se u nizu tehnički važnih sinteza (dobivanje supstituiranih estera karbaminske kiseline, pinakolonoksima i fozgena), te u proizvodnji insekticida, herbicida i farmaceutskih preparata.

**Metilizoamilketon**,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (5-metil-2-heksanon), dobiva se iz acetona i izobutiraldehida baznokataliziranom aldolnom kondenzacijom, nakon koje slijedi dehidratacija i selektivno hidrogeniranje uz paladij. Ta se aldolna kondenzacija u industriji obično provodi u plinovitoj fazi na temperaturi 350 °C, uz kositar i silikagel. Metilizoamilketon upotrebljava se kao sirovina u proizvodnji lakova. Otopine akrilatnih smola, celuloznih estera i nitrata u tom ketonu imaju nisku viskoznost.

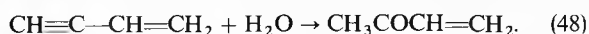
**Viši metil-*n*-alkilketoni** (2-alkanoni),  $\text{CH}_3\text{COR}$ , proizvode se različitim postupcima. Najvažnija metoda industrijske proizvodnje tih ketona jest oksidacija viših  $\alpha$ -alkena, koji se u novije vrijeme dobivaju termičkim cijepanjem čvrstih alkana ili iz etilena. Ostali važniji postupci dobivanja viših 2-alkanona jesu katalitička oksidacija ili dehidrogeniranje 2-alkanola, kondenzacija octene kiseline i masnih kiseline, kondenzacija acetona ili acetaldehida s višim aldehidima, radikalna adicija acetaldehida na  $\alpha$ -olefin, te direktna oksidacija *n*-alkana. Ti se ketoni upotrebljavaju u osobite svrhe kao nehlapljiva otapala, npr. za poboljšavanje svojstava nekih frakcija mineralnog ulja, te u proizvodnji smola i gume. Njihovi su derivati antioksidansi i upotrebljavaju se za ubravanje vulkanizacije.

**Dietilketon**,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COC}_2\text{H}_5$  (3-pentanon), dobiva se katalitičkom kondenzacijom propanske kiseline ili hidroformiliranjem etilena. Upotrebljava se kao otapalo za lakove i kao sirovina u nizu organskih sinteza (npr. u proizvodnji trimetilfenola).

**Etilamilketon**,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$  (5-metil-3-heptanon), dobiva se iz metiletilketona baznokataliziranom samokondenzacijom, nakon koje slijedi hidrogeniranje. Upotrebljava se u industriji lakova kao otapalo visokog vrelišta.

**Diizobutilketon**,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (2,6-dimetil-4-heptanon), proizvodi se industrijski kondenzacijom izopropanola u plinovitoj fazi, uz katalitičko dehidrogeniranje. Upotrebljava se kao otapalo u industriji lakova, zatim prilikom uklanjanja alkana iz mineralnih ulja i kao sredstvo za dispergiranje fluoriranih polimera.

**Metilvinilketon**,  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$  (butenon), dobiva se adicijom vode na vinilaceten, uz živine soli kao katalizator:



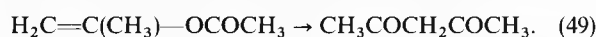
Industrijski se također proizvodi Mannichovom reakcijom ili kondenzacijom acetona i formaldehida. Taj je keton važna sirovina u farmaceutskoj industriji (proizvodnja vitamina A, adamona i akinetona), a neki njegovi derivati imaju fungicidno djelovanje (ronilan).

**Metilzopropenilketon**,  $\text{CH}_3\text{COC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  (3-metil-3-buten-2-on), dobiva se kiselokataliziranom kondenzacijom metiletilketona i formaldehida. Upotrebljava se u proizvodnji metilzopropilketona i kao sirovina u farmaceutskoj industriji.

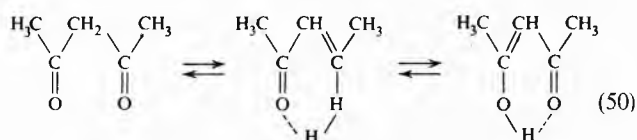
**Mezitiloksid**,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCOCH}_3$  (4-metil-3-penten-2-on), dobiva se kondenzacijom acetona i uglavnom se upotrebljava kao međuprodukt u proizvodnji metilzobutilketona. Dobro je otapalo u industriji lakova (nitroceluloza, celulozni esteri, kaučuk), ali je upotreba tog ketona ograničena zbog njegove toksičnosti i nestabilnosti.

**Diacetil**,  $\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$  (2,3-butandion), dobiva se uglavnom oksidacijom metiletilketona. Upotrebljava se u prehrambenoj industriji kao sastavni dio aroma. Istu primjenu imaju i viši članovi homolognog niza, 2,3-pentandion i 2,3-heksandion.

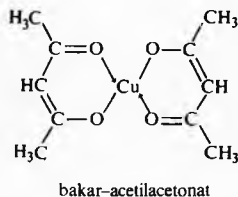
**Acetilacetone**,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$  (2,4-pentandion), proizvodi se pregradnjom izopropenilacetata na temperaturi ~520 °C, pod normalnim tlakom i uz katalizator:




Enolni oblik tog ketona, a i svih 1,3-diketona, znatno je stabilniji od enolnog oblika jednostavnih ketona:



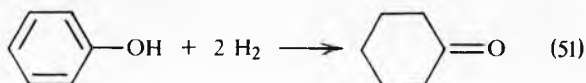
Vodik je enolne hidroksilne skupine kiseo i može disociirati, pri čemu nastaje enolat-anion, koji s kationima daje soli, acetilacetoneate. S metalnim ionima koji u svoju valentnu ljusku mogu smjestiti više od jednog para elektrona enolna hidroksilna skupina stvara sol, dok se karbonilna grupa koordinativno veže s metalnim kationom dajući kelatni prsten:



Takvi metalni komplekski nemaju svojstva soli, nego se ponašaju kao kovalentni spojevi. Topljivi su u organskim otapalima i imaju tališta u vrlo uskom temperaturnom području. Metalni acetilacetonati upotrebljavaju se kao sredstva za ekstrakciju metala u kemijskoj industriji, metalurgiji i rudarstvu. U analitičkoj kemiji primjenjuju se za dokazivanje i određivanje metala. Ostali derivati acetilacetonata također imaju široku primjenu, osobito u tekstilnoj i farmaceutskoj industriji, zatim u industriji lijekova, bojila i plastičnih masa.

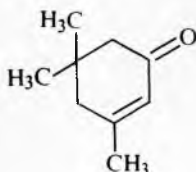
**Cikloheksanon**  industrijski se proizvodi različitim

postupcima. Najvažnija metoda proizvodnje jest katalitička hidrogenacija fenola, koja se provodi u plinovitoj fazi na temperaturi oko 160 °C:



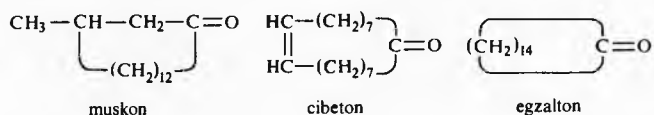
Cikloheksanon se, osim toga, proizvodi katalitičkim hidrogeniranjem cikloheksanola, te direktnom oksidacijom cikloheksana u tekućoj fazi. Gotovo sav proizvedeni cikloheksanon upotrebljava se kao sirovina za dobivanje  $\epsilon$ -kaprolaktama. Ako se  $\epsilon$ -kaprolaktam zagrijava na 250 °C u prisutnosti kiselih ili baznih katalizatora, prelazi u linearni polimerni amid  $[-NH(CH_2)_5CO]_n$ , koji se može ispredati u vlakna poznata kao Nylon 6. Cikloheksanon se također upotrebljava za proizvodnju adipinske kiseline, zatim kao otapalo u industriji lakova, te u tekstilnoj industriji.

**Izoforon** (3,5,5-trimetil-2-cikloheksen-1-on),

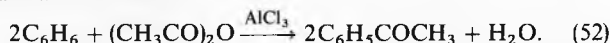


proizvodi se kiselokataliziranom kondenzacijom acetona u tekućoj fazi. Upotrebljava se kao otapalo u industriji lakova i kao sirovina u proizvodnji pesticida.

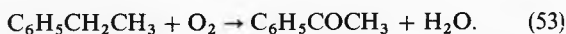
**Makrociklički ketoni** koji sadrže četrnaest do sedamnaest atoma u prstenu imaju karakterističan miris mošusa i upotrebljavaju se u industriji parfema. Najvažniji ketoni iz ove grupe spojeva su muskon i cibeton, izolirani iz životinjskog sekreta, te egzalton, koji se proizvodi industrijski kao zamjena za prirodni mošus:



**Acetofenon**,  $C_6H_5COCH_3$  (metilfenilketon). Najstariji postupak za sintezu tog spoja jest Friedel-Craftsova reakcija benzena i acetanhidrida:



Danas se acetofenon industrijski dobiva mnogo jeftinijim postupkom, katalitičkom oksidacijom etilbenzena kisikom iz zraka:



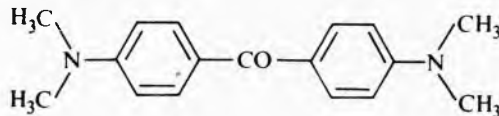
Upotrebljava se u proizvodnji plastičnih masa, bojila i farmaceutskih proizvoda (kloramfenikol), te kao otapalo.

**Benzofenon**,  $C_6H_5COC_6H_5$  (difenilketon), dobiva se kondenzacijom benzena i tetraklormetana uz aluminij(III)-klorid kao katalizator, te hidrolizom nastalog međuprodukta:



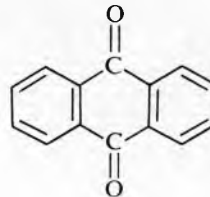
Benzofenon se upotrebljava kao sirovina u industriji parfema, u farmaceutskoj industriji, te u nizu organskih sinteza.

**4,4-bis(dimetilamino)-benzofenon** (Michlersov keton)



dobiva se kondenzacijom dimetilnilina i fozgena uz cink(II)-klorid kao katalizator. Upotrebljava se kao sirovina u industriji bojila i kao inicijator u procesu fotopolimerizacije.

**9,10-antrakinon**



dobivao se ranije oksidacijom antracena, dok se sada proizvodi Friedel-Craftsovom reakcijom benzena i ftalanhidrida. Derivati antrakinona upotrebljavaju se u industriji bojila.

**Terpenski ketoni.** Mnoštvo spojeva iz skupine terpenskih ketona nalazi se u prirodi u eteričnim uljima (v. *Eterična ulja*, TE5, str. 360). Terpenski ketoni imaju ugodan miris, pa se upotrebljavaju u industriji parfema (jonon, pseudojonon, metiljonon, menton, pulegon, piperiton, iron, jasmon, tujon, verbeton, vetivon), kozmetičkih preparata (fenkon), te u prehrambenoj industriji (karvon). Jonon (izomeri  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ ) jest sirovina za proizvodnju vitamina A. Kamfor je biciklički terpenski keton koji se upotrebljava u medicini i veterini (kao analeptik), te u proizvodnji celuloida.

**Steroidni ketoni.** Neki od tih ketona (testosteron, androsteron, progesteron, estron) jesu seksualni hormoni, dok su drugi spojevi iz te skupine (aldosteron, kortikosteron, dehidrokortikosteron, kortizon, kortizol) kortikosteroidi koji reguliraju metabolizam ugljikohidrata.

LIT.: C. D. Gutsche, The chemistry of carbonyl compounds. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1967. — J. D. Roberts, M. C. Caserio, Basic principles of organic chemistry. W. A. Benjamin, Menlo Park, California 1977. — A. Streitwieser, Jr., C. H. Heathcock, Introduction to organic chemistry. Macmillan Publishing Co., New York 1976. — R. T. Morrison, R. N. Boyd, Organic chemistry. Allyn and Bacon, Boston 1973. — C. R. Noller, Kemija organskih spojeva. Tehnička knjiga, Zagreb 1967. — J. K. Stille, Industrial organic chemistry. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J. 1968. — J. Wöllner, E. Weber, Aceton, u djelu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 7. Verlag Chemie, Weinheim 1976. — W. Fliege i sur., Ketone, aliphatische, R. Brockhaus i sur., Ketone, aromatische, u djelu Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, Bd. 14. Verlag Chemie, Weinheim 1976.

M. Ladika

**KIBERNETIKA**, znanost o općim zakonitostima procesa upravljanja, reguliranja, dobivanja, pohranjivanja, pretvorbe i prijenosu informacija u sustavima, neovisno o njihovoj fizikalnoj prirodi.

Iako se pojam kibernetike upotrebljavao još u staroj Grčkoj (grč. *κυβερνητική* kibernein *upravljati*), njezine je temelje u današnjem smislu postavio 1948. god. američki znanstvenik Norbert Wiener u knjizi *Cybernetics or control and communication in the animal and the machine*. Pronalazeći opće zakonitosti koje su primjenjive u različitim područjima znanosti, kibernetika je postala sintetička disciplina koja je omogućila dublji uvid u ostala područja znanosti, njihov dalji i intenzivniji razvoj, te prenošenje spoznaja iz jednog u druga znanstvena područja. Polazeći od informacijsko-sustavnog gledišta, kibernetika je bitno utje-